

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-220731

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 1/08			G 0 3 F 1/08	A
				B
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 P
				5 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-26763

(22) 出願日 平成7年(1995)2月15日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 岩松 孝行

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 川野 健二

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 伊藤 信一

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

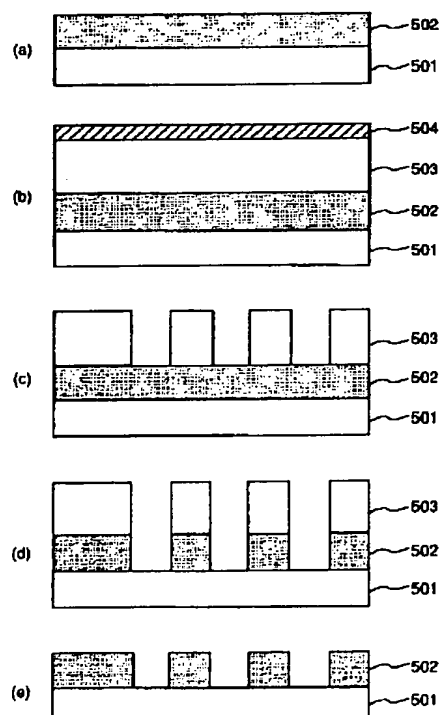
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 露光用マスクの製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【目的】 露光光の照射又は時間経過に伴う位相シフト膜の物性変動を防止することができ、パターン転写精度の向上に寄与し得る露光用マスクの製造方法を提供すること。

【構成】 位相シフト膜を有する露光用マスクの製造方法において、石英製の透明基板 501 上に Si N 位相シフト膜 502 を形成した後、位相シフト膜 502 を大気に晒すことなくオゾン雰囲気にて酸化させ、さらに低圧水銀ランプにより遠紫外線を均一に照射させて位相シフト膜 502 の改質・安定化処理を行うことにより、位相シフト膜 502 の光学定数を所望の位相差と透過率に調整し、次いで位相シフト膜 502 上にレジスト 503 を塗布し、次いでレジスト 503 を露光してレジストパターンを形成し、次いでレジストパターンをマスクに位相シフト膜 502 の露出している部分を除去することを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】透光性基板上に少なくとも位相シフト膜から成るパターンを有する露光用マスクの製造方法において、

前記透光性基板上に前記位相シフト膜を成膜した後、大気に晒すことなく前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数を変化させ、所望の位相差と透過率に調整することを特徴とする露光用マスクの製造方法。

【請求項2】透光性基板上に位相シフト膜を形成する工程と、前記位相シフト膜を大気に晒すことなく安定化処理を行うことにより、前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数を変化させて所望の位相差と透過率に調整する工程と、前記位相シフト膜上に感光性樹脂膜を形成する工程と、前記感光性樹脂膜を放射線又は荷電粒子線により露光して感光性樹脂パターンを形成する工程と、前記感光性樹脂パターンをマスクに前記位相シフト膜の露出している部分を除去する工程と、前記感光性樹脂パターンを除去する工程とを含むことを特徴とする露光用マスクの製造方法。

【請求項3】前記位相シフト膜の光学定数を変化させる工程は、真空中、希ガス中又は反応ガス中にて光、熱、電磁波又は粒子線を用いることにより成されることを特徴とする請求項1又は2に記載の露光用マスクの製造方法。

【請求項4】透光性基板上に位相シフト膜を形成する手段と、前記位相シフト膜の形成された透光性基板を大気に晒すことなく前記位相シフト膜の安定化処理を行い、前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数を変化させて所望の位相差と透過率に調整する手段とを具備してなることを特徴とする露光用マスクの製造装置。

【請求項5】透光性基板上に位相シフト膜を形成する成膜室と、この成膜室とゲートバルブを介して連設され、前記位相シフト膜の形成された透光性基板を大気に晒すことなく搬入して、該位相シフト膜の安定化処理を行う処理室とを具備してなり、

前記処理室では、前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数を変化させて所望の位相差と透過率に調整することを特徴とする露光用マスクの製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置の製造におけるリソグラフィ工程で用いられる露光用マスクの製造技術に係わり、特に位相シフト膜の改善をはかった露光用マスクの製造方法及び製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体産業ではICの高集積化に伴い、より微細なパターンを作成していくことが要求されている。これを実現するには、リソグラフィにおける分解能の向上が必要であり、そのための手段として位相シフト法が提案されている。また、この分野ではLS

Iの高集積化が進むにつれ、更に微細なパターン形成技術を達成していくために露光光源波長をより短くしていく方向にある。これは、リソグラフィの分解能が波長に比例することによる。1GビットDRAMに対しては $0.2\mu\text{m}$ 、4GビットDRAMに対しては $0.1\mu\text{m}$ の微細パターンが要求されており、これらのパターンを実現するにはKrF( $248\text{nm}$ )或いはそれ以下の波長の光源を露光の際に用いる必要がある。

【0003】しかし、露光用光源を短波長化すると、より多大なエネルギーが今後位相シフトマスクに供給されてゆくことになる。このとき、露光光照射によりマスク材料(位相シフト膜)の光学特性(屈折率、消衰係数)等が変化し、露光前に設定された所望の状態が変化し、焦点深度の劣化を引き起こすなどの問題を生じることが予想される。

【0004】本発明者らは、位相シフト膜の露光時の変化を抑えるためには光、熱、反応ガスを用いた処理を行い、位相シフト膜を光学的に安定にする手法を提案してきた(特願平5-304186号)。しかし、これらの処理を膜作成後、大気中に一度出した膜に対して行うと、大気中の不純物(アンモニアや水など)により膜が汚染された後に光学的安定性を求めることになり、プロセスを経て最終的に得られる光学特性に再現性が無いという問題が生じた。汚染は、膜中のSiのダングリングボンドに大気中の不純物が引き寄せられ、吸着或いは結合状態に変化が生じるために起こると考えられる。また、位相シフト膜として用いるSiNx膜はアンモニアを引きつけ易いため、レジスト塗布の際の密着性の低下なども問題を引き起こしていた。

【0005】図10に、DC反応性スパッタリング法により作成された位相シフト膜(SiNx)の膜中に含まれるアンモニア量の経時変化を示す。同様に、図11にSiNx膜中水分量の経時変化を示す。このように膜作成後に大気中に放置することにより膜中アンモニア量、水分量が変化していることが分かる。即ちこの材料を位相シフト膜として用いる場合、成膜後から処理に至る時間により膜特性に変化が生じるという問題があった。この現象を図12に示す。図12は、SiNx膜の透過率の経時変化を示している。大気中への放置によりSiNx膜の透過率が変化することが分かる。

【0006】位相シフトマスクにおいては透過率、位相は非常に重要なパラメータである。透過率、位相の経時変化は、位相シフトマスク性能を劣化させ、焦点深度の減少やパターン寸法の変動などデバイス作成で大きな問題となっていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように従来、位相シフトマスクにおいては、露光時の光照射又は時間経過に伴い位相シフト膜の物性変動が起こり、位相シフト膜の位相差及び透過率が所望値からずれる問題があり、こ

れが転写レジストパターン形状の劣化や焦点深度低下を招く要因となっていた。また、特願平5-304186号のように膜の安定化処理を行っても、一旦大気中に晒された膜では十分な効果が得られないことが分かった。

【0008】本発明は、上記事情を考慮して成されたもので、その目的とするところは、露光光の照射又は時間経過に伴う位相シフト膜の物性変動を防止することができ、パターン転写精度の向上に寄与し得る露光用マスクの製造方法及び製造装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。即ち、本発明（請求項1）は、透光性基板上に少なくとも位相シフト膜から成るパターンを有する露光用マスクの製造方法において、前記透光性基板上に前記位相シフト膜を成膜した後、大気に晒すことなく前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数（屈折率又は消衰係数）を変化させ、所望の位相差と透過率に調整することを特徴とする。

【0010】ここで、本発明の望ましい実施態様としては、次のものが上げられる。

(1) 位相シフト膜の安定化処理を行い所望の位相差と透過率に調整した後に、位相シフト膜上に感光性樹脂膜を形成し、次いで感光性樹脂膜を放射線又は荷電粒子線により露光して感光性樹脂パターンを形成し、次いで感光性樹脂パターンをマスクに前記位相シフト膜の露出している部分を除去し、しかるのち感光性樹脂パターンを除去すること。

(2) 位相シフト膜の光学定数を変化させる工程は、真空中、希ガス中又は反応ガス中にて光、熱、電磁波又は粒

$$E = hc / \lambda$$

$h$  : プランク定数 ( $6.626 \times 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{sec}$ )

$c$  : 光速 ( $2.998 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$ )

例えば、波長365nmの光のエネルギーは約78kcal/molであり、波長248nmのKrFエキシマレーザーでは約115kcal/mol、波長193nmでは約148kcal/molとなる。このように、現在又は将来LSIを作成するために用いられる光源は非常に高いエネルギーを有することが分かる。また、元素の化学結合エネルギーを下記の（表1）に示す。

【0014】

【表1】

子線を用いることにより成されること。

(3) 光源として重水素ランプ、Xeランプ、エキシマレーザー光源を単独若しくは組み合わせて用いること。また、反応ガスとしては水素、窒素、酸素、フッ素、オゾンやそれらのラジカルを用いること。

(4) 位相シフト膜は、半透明膜であること。

【0011】また、本発明（請求項5）は、位相シフト膜を有する露光用マスクの製造装置において、透光性基板上に位相シフト膜を形成する成膜室と、この成膜室とゲートバルブを介して連設され、前記位相シフト膜の形成された透光性基板を大気に晒すことなく搬入して、該位相シフト膜の安定化処理を行う処理室とを具備してなり、前記処理室では、前記位相シフト膜の元素組成又は光学定数を変化させて所望の位相差と透過率に調整することを特徴とする。

【0012】

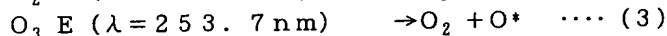
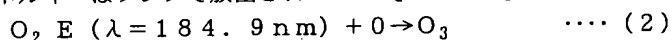
【作用】半透明な位相シフト膜では殆どの場合、所望の光学定数を得るため、中間的な組成のアモルファス膜にせざるを得ない。そして、作成された膜の結合状態は非常に複雑になっている。例えば、アモルファスSiの場合ではスパッタリングによりSi-Siの結合以外に不安定な結合手が多数形成され、この部分で反応性があり不安定な要因になっている。この問題を解決するには、例えばSiの場合、水素を添加することによりSi-Hの結合を形成しダングリングボンドを減少させることが良く知られている。このダングリングボンドは光、熱、反応ガスによっても減らすことが可能である。

【0013】光の場合、光の持つエネルギーEは、その波長 $\lambda$ と次の関係がある。

$$\dots (1)$$

結 合	結合エネルギー kcal/mol
C≡C	198
C≡N	189
C=O	173
C=C	145
H-F	135
O=O	117
O-H	111
C-F	105
H-H	104
H-Cl	103
C-H	98.8
N-H	93.4
Si-O	88.2
C-O	84.0
C-C	83.1
C-Cl	78.5
C-N	69.7
C-Si	69.3
N-N	38.4
C-O	33.2

【0015】殆どの結合エネルギーはランプで放出され



このとき発生する酸素ラジカルO(1D)は、他の酸素ラジカルに対して活性であり、酸化反応に有効に働く。これを、例えば位相シフトマスク材料であるSiNxに適用すると、膜作成後にこれらの処理を行うことで、窒素の孤立電子対を酸素ラジカルが酸化し強い結合を作るため、短波長光で露光する際の光学定数変化を防止することができる。このように、幾つかの手法を組み合わせることで、活性な結合種を安定なエネルギー準位にすることで、より安定な位相シフト膜材料を得ることが可能となる。

【0019】上記のことをSiNx膜を用いて説明する。スパッタリング等で作成されたSiNx膜は、Siのダングリングボンドを含むため大気中放置により光学定数に経時変化が生じる。これを防ぐために光照射によってこのダングリングボンドをより安定な結合にすることで、経時変化を抑えることができる。またこの場合、SiNx膜に含まれる窒素の孤立電子対を同時に減少させることができるため、大気中のアミン等がこの孤立電子対に引き付けられることにより生じるレジストとの密着性が悪いという問題を解決することができる。

【0020】従って、大気中に出す前に上記処理を行う

る光のエネルギー以下であるため、大半の弱い結合について上記の光照射により解離され、より強い結合状態へと再結合することが可能である。従って、物質に高エネルギー光を照射することによって、より強い結合を形成することができ、これにより露光光に対してその物質の結合状態をより安定にすることができる。但し、実際の化合物等では、その物質の結晶構造などによって中間的な結合を有するため、様々な結合状態が化合物中に存在している。このため、ある結合状態又は中間的な結合状態のみを選択的に変化させることができ、それにより光学定数を所望値に調整することが可能である。

【0016】それには、その結合の吸収スペクトルに相当するエネルギーを与えればよい。その物質の吸収スペクトルがブロードである場合は、そのエネルギーに相当する範囲内で適当なエネルギーを選択すればよい（望ましくは吸収極大より短波長の光を照射するとよい）。

【0017】また、反応ガスを併用することにより、上記の反応を効率良く行うことができる。例えば、雰囲気中に反応ガスとして酸素分子がある場合、これはランプからの紫外線（波長184.9nm）により酸素ラジカルO(1D)や(3P)に分解される。また、同時に2次反応によりオゾン(O<sub>3</sub>)が生成される。このオゾンは、低圧水銀ランプ又はXeランプからの紫外線照射（波長253.7nm）により分解され、酸素ラジカルとなる。この2重光励起により有効に酸素ラジカルO(1D)を生成することができる。これを化学式で書くと、以下のようになる。

【0018】

ことでダングリングボンドを減少させることが可能であると共に、膜中の孤立電子対をも同時に減少させることで成膜後に大気中でのアミンの付着を抑えることにより、レジストとの密着性を向上させることも可能となる。これは、SiNxに限らずCrFxなど孤立電子対を有するものに適用可能である。

【0021】また、上記SiNxではSiのダングリングボンドを例として取り上げたが、他にもMo, Cr, Fe, Hfのように配位子を有する遷移元素又はこれのシリサイドの酸化物、窒化物、水素化物、炭化物、ハロゲン化物及びこれらの混合物などに対しても、上記処理により結合をより安定にすることが可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

（実施例1）図1は、本発明の第1の実施例に係わる露光用マスクの製造装置を説明するためのもので、（a）は基本構成を示す図、（b）は安定化処理部の構成を示す図である。この装置は、図1（a）に示すように、透明基板に位相シフト膜を形成するための成膜部10と、

この成膜部10に連通して設けられ、位相シフト膜が形成された露光用マスク基板に安定化処理を施すための処理部20とから構成されている。また、成膜部10には基板を搬入するための基板搬入部30が接続され、処理部20には基板を搬出するための基板搬出部40が設けられている。そして、各部30と10、10と20、20と40の間には、ゲートバルブ51、52、53がそれぞれ設置されている。

【0023】成膜部10は、通常のスバッタ装置と同様に構成され、位相シフト膜物質をターゲットとし、スバッタにより基板表面に位相シフト膜を蒸着させるものとなっている。

【0024】処理部20は、図1(b)に示すように構成されている。即ち、チャンバ21内に基板22を支持する回転可能なテーブル23が設置され、チャンバ21の上方には基板22の表面に光を照射する光照射部24が設けられている。さらに、チャンバ21の下方には基板22に光を照射する透過率測定光照射部25が設けられ、チャンバ21の上方には透過率測定部26が設けられている。

【0025】図2は、処理部20のより具体的構成を示す図である。この装置は、露光用マスクに露光光を照射する部分と、露光用マスク基板の透過率を測定する部分から構成されている。

【0026】露光用マスク200には、デバイスパターン201と透過率モニタエリア202が形成されている。光照射装置(第1の光源)211から放射された光は直線偏光フィルタ(偏光板)212を介し、露光用マスク200に照射される。なお、光照射装置211の光源には低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、重水素ランプ等が用いられ、これらを露光用マスク200の位相シフト膜の吸収帯に合うよう選択すればよい。このとき、照射される方向は透明基板から位相シフト膜の方向となるように、露光用マスク200は設置されている。

【0027】また、露光用マスク200は4端支持によりその中心部を回転の軸としてモータ213により回転されており、これにより光照射装置211からの光の均一照射が可能となっている。ここで、本実施例では露光用マスク200の4端を固定するようにしているが、周辺を保持するものであればこれに限るものではない。本実施例では同心円状で回転するものとしているが、偏心して回転するものでもよく、さらに偏心と自転運動を同時に行ってもかまわない。また、均一照射の観点からは、マスク側ではなく光照射装置側を回転させるようにしてもよい。

【0028】また、露光用マスクの透過率を測定する部分は、次のように構成されている。即ち、露光波長のみ発する透過率モニタ用光源(第2の光源)214から発せられた光は、直線偏光フィルタ212と直交する方向

を持つ直線偏光フィルタ215を介して透過率モニタエリア202に照射される。そして、モニタエリア202を通過した光は、直線偏光フィルタ215と同方向の直線偏光フィルタ216を介して透過率受光部217に照射される。この透過率受光部217はフォトダイオード等の受光素子からなるもので、従ってモニタ用光源214の発光強度を一定にしておけば、フォトダイオードの出力からモニタエリア202の透過率が測定される。なお、透過率モニタ用光源側の直線偏光フィルタ215は特に設けなくてもよい。

【0029】透過率受光部217の測定結果は光照射装置211に供給されており、測定結果に応じて照射制御部218を介し光照射装置211を制御するものとなっている。具体的には、透過率受光部217により最適透過率が得られた時点で、光照射装置211の放射を終了するものとなっている。

【0030】このような構成であれば、光照射装置211からの光照射によって、露光用マスク200の透明基板と位相シフト膜との境界部分に前述した安定化層を形成、又は位相シフト膜に安定化領域を形成することができ、露光光照射に伴う位相シフト膜の光学定数変動を防止することができる。また、本実施例では透過率を測定する機構を設けているが、直線偏光フィルタ212、215、216を設け、光照射装置211からの光とモニタ用光源からの光を分離しているので、露光用マスク200の透過率を正確に測定することができる。さらに、測定された透過率情報を光照射装置211にフィードバックしているので、露光用マスク200の最適透過率が得られる時点で光の照射を停止できる利点がある。

(実施例2) 図3は、本発明の第2の実施例に係わる露光用マスクの製造装置の処理部の具体的構成を示す図である。基本的な構成は第1の実施例と同様であるが、この実施例では安定化のための光と透過率測定のための光とを区別するために、直線偏光フィルタを用いる代わりに波長の違いを利用している。

【0031】露光用マスク300には、デバイスパターン301と透過率モニタエリア302が形成されている。光照射装置(第1の光源)311から放射された光は波長限定するためのフィルタ312を介し、位相シフト膜の赤外吸収帯の少なくとも一部を含む波長を持つ光が露光用マスク300に照射される。なお、光照射装置311の光源には低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、重水素ランプ等が用いられ、これらを露光用マスク300の位相シフト膜の吸収帯に合うよう選択すればよい。この際、照射される方向は透明基板から位相シフト膜の方向となるように、露光用マスク300は設置されている。

【0032】また、露光用マスク300は4端支持によりその中心部を回転の軸としてモータ313により回転されており、これにより光照射装置311からの光の均

一照射が可能となっている。ここで、本実施例では露光用マスク300の4端を固定するようにしているが、周辺を固定するものであればこれに限るものではなく、第1の実施例で説明したように種々の変形が可能である。

【0033】また、露光用マスクの透過率を測定する部分は、次のように構成されている。即ち、露光波長のみ発する透過率モニタ用光源（第2の光源）314から発せられた光は、透過率モニタエリア302に照射され、このモニタエリア302を通過した光は透過率受光部317に入射される。この透過率受光部317は光センサからなるもので、従ってモニタ用光源314の発光強度を一定にしておけば、光センサの出力からモニタエリア302の透過率が測定される。

【0034】ここで、透過率受光部317は、光照射装置311からの光とモニタ用光源314からの光とを区別するために、波長選択性を有するものが望ましい。具体的には、分光機能が付加されたフォトマルチプライヤ或いはフォトダイオードを用いればよい。また、波長選択性を有しない光センサを用いる場合、光センサの入力側に光照射装置311からの光をカットしモニタ用光源314からの光を透過するフィルタを配置すればよい。

【0035】透過率受光部317の測定結果は光照射装置311に供給されており、測定結果に応じて照射制御部318を介し光照射装置311を制御するものとなっている。具体的には、透過率受光部317により最適透過率が得られた時点で、光照射装置311の放射を終了するものとなっている。

【0036】このような構成であれば、光照射装置311からの光照射によって、露光用マスク300の透明基板と位相シフト膜との境界部分に前述した安定化層を形成、又は位相シフト膜に安定化領域を形成することができ、露光光照射に伴う位相シフト膜の光学定数変動を防止することができる。また、本実施例では透過率を測定する機構を設けているが、波長の違いを利用して安定化用の光と透過率モニタ用の光とを分離しているため、露光用マスク300の透過率を正確に測定することができる。さらに、測定された透過率情報を光照射装置311にフィードバックしているため、露光用マスク300の最適透過率が得られる時点で光の照射を停止できる利点がある。

（実施例3）図4は、本発明の第3の実施例に係わる露光用マスクの製造装置の処理部の具体的構成を示す図である。基本的な構成は第2の実施例と同様であるが、この実施例では安定化のための光と透過率測定のための光とを区別するために、各々の光を照射する時間をずらししている。

【0037】露光用マスク400には、デバイスパターン401と透過率モニタエリア402が形成されている。光照射装置（第1の光源）411から放射された光はシャッタ412を介し、周期的に露光用マスク400

に照射される。なお、光照射装置411の光源には低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、Xe-Hgランプ、重水素ランプ等が用いられ、これらを露光用マスク400の位相シフト膜の吸収帯に合うよう選択すればよい。また、光照射装置に周期的に発光するレーザ、例えばKrFエキシマレーザなどを用いればシャッタ412は不要である。この際、照射される方向は透明基板から位相シフト膜の方向となるように、露光用マスク400は設置されている。

【0038】また、露光用マスク400は4端支持によりその中心部を回転の軸としてモータ413により回転されており、これにより光照射装置411からの光の均一照射が可能となっている。ここで、本実施例では露光用マスク400の4端を固定するようにしているが、周辺を固定するものであればこれに限るものではなく、第1の実施例で説明したように種々の変形が可能である。

【0039】また、露光用マスクの透過率を測定する部分は、次のように構成されている。即ち、露光波長のみ発する透過率モニタ用光源（第2の光源）414から発せられた光は、シャッタ415を介して周期的に透過率モニタエリア402に照射され、このモニタエリア402を通過した光は透過率受光部417に入射される。このとき、光照射装置414から光が照射されない時期に透過率モニタ用光源414からの光が透過率モニタエリア402に照射されるようにシャッタ415は制御されている。なお、透過率モニタ用光源414に周期的に発光するレーザ、例えばKrFエキシマレーザなどを用い、かつ光照射装置411の照射時期からずらした時期に透過率モニタ用光源から照射できればシャッタ415は不要である。透過率受光部417は光センサからなるもので、従ってモニタ用光源414の発光強度を一定にしておけば、光センサの出力からモニタエリア402の透過率が測定される。

【0040】透過率受光部417の測定結果は光照射装置411に供給されており、測定結果に応じて照射制御部418を介し光照射装置411を制御するものとなっている。具体的には、透過率受光部417により最適透過率が得られた時点で、光照射装置411の放射を終了するものとなっている。

【0041】このような構成であれば、光照射装置411からの光照射によって、露光用マスク400の透明基板と位相シフト膜との境界部分に前述した安定化層を形成、又は位相シフト膜に安定化領域を形成することができ、露光光照射に伴う位相シフト膜の光学定数変動を防止することができる。

【0042】また、本実施例では透過率を測定する機構を設けているが、シャッタ412、415を設け光照射の時期をずらすことにより、安定化用の光と透過率モニタ用の光とを分離しているため、露光用マスク400の透過率を正確に測定することができる。さらに、測定さ

れた透過率情報を光照射装置411にフィードバックしているため、露光用マスク400の最適透過率が得られる時点で光の照射を停止できる利点がある。

【0043】なお、本実施例では位相シフト膜の透過率をモニタする機構が設けられているが、この代わりに分光エリプソにより反射光をモニタし得られる位相シフト膜の屈折率 $n$ 、消衰係数 $k$ 、膜厚 $d$ から透過率及び位相差を求め終点判別を行う機構が設置されていてもよい。

（実施例4）図5は、本発明の第3の実施例に係わる露光用マスクの製造工程を示す断面図である。本実施例は、ArFエキシマレーザ露光に用いるSiNx位相シフト膜の製造方法に関する。製造装置としては、前記図1及び図2に示したものをを用いた。

【0044】図6に本実施例における屈折率 $n$ 、消衰係数 $k$ の推移を示す。曲線AはSiNxをスパッタ法により成膜したときの組成比に対する $(n, k)$ 曲線、曲線BはP1点のSiNx組成を固定し更に酸素を添加したときの添加量に対する $(n, k)$ 曲線、曲線CはP2点におけるSiNxO<sub>y</sub>組成に対し、更に光照射によりタンゲリングボンドを減少させて得られる $(n, k)$ 曲線である。

【0045】まず、図5(a)に示すように、石英等からなる透明基板501をチャンバに導入し、この基板501上にスパッタ法により膜厚が87nmのSiNx膜502（位相シフト膜）を形成した。このとき、位相シフト膜502の振幅透過率は193nmで17.6%であった（図6P1点）。

【0046】次いで、この位相シフト膜502の表面の経時変化を防止するため、基板上に作成した膜を外気に晒すことなく引き続きチャンバ内でオゾン雰囲気にて酸化させ、膜中の孤立電子対及びSiのタンゲリングボンドを減少させた。これにより、位相シフト膜502の振幅透過率は20.1%となった（図6P2点）。さらに、低圧水銀ランプにより254nm近傍の波長を持つ遠紫外線を透明基板501から位相シフト膜502方向に基板に対し均一に照射させSiNx膜502の改質を行った。このとき、改質により位相シフト膜502の振幅透過率は24.5%となった（図6P3点）。

【0047】これらの処理後、基板501をチャンバ外に取り出した。なお、成膜時のSiNx膜502の屈折率、消衰係数、膜厚は、酸化反応及び紫外線照射後に所望の透過率、位相差になるように、予め酸化反応及び紫外線照射での屈折率、消衰係数、膜厚の変化量を見込んで設定した。

【0048】次いで、図5(b)に示すようにSiNx膜502上にEBレジスト503を塗布し、さらにEB描画時に生じるチャージアップを防止するために導電性の膜504をEBレジスト503上に形成した。その後、図5(c)に示すように、EB描画により所望のレジストパターンを形成した。

【0049】次いで、図5(d)に示すように、このパターンをマスクとしてSiNx膜502を選択エッチングすることにより、SiNx膜502のパターニングを行った。このときのエッチングにはCDE（chemical Dry Etching）や、RIE（反応性イオンエッチング）等を用いればよい。その後、レジストパターンを除去することで、図5(e)に示すようなSiNx半透明位相シフトパターンが得られた。

【0050】図7に、本実施例により作成した半透明位相シフト膜の露光照射量に対する透過率変化を示す。このように本実施例方法によれば、露光照射で膜質が変化することなく、安定した光学性能を維持でき、実際の露光に使用しても、露光照射に伴う位相シフト膜の物性変動を生じるはことなく、パターン転写精度の向上に寄与することができる。

【0051】本実施例方法により得られた振幅透過率24.5%、位相差180度のハーフトーン型位相シフトマスクを、露光光源にArFレーザを用いて0.18μmのホールパターンの転写結果を評価したところ1.0μmの焦点深度を得ることができた。また、同一マスクを100ロットを照射した時点で再度転写結果を評価したところ、焦点深度は1.0μmとマスク作成時の性能をそのまま維持することができた。一方、従来の方法で作成したマスクは100ロットを照射した時点で露光照射並びに経時変化により成膜時の振幅透過率24.5%、位相差180度から振幅透過率27.5%、位相差165度へと大きく変動し、この結果焦点深度は0.3μmとマスク作成時の性能を大幅に劣化させていることが分かった。

【0052】また、上記と同様にしてKrFレーザ露光に用いるSiNx位相シフト膜を形成し、得られた振幅透過率24.5%、位相差180度のハーフトーン型位相シフトマスクを、露光光源にKrFレーザを用いて0.3μmのホールパターンの転写結果を評価したところ1.5μmの焦点深度を得ることができた。また、同一マスクを500ロットを照射した時点で再度転写結果を評価したところ、焦点深度は1.5μmとマスク作成時の性能をそのまま維持することができた。一方、従来の方法で作成したマスクは500ロットを照射した時点で露光照射並びに経時変化により成膜時の振幅透過率24.5%、位相差180℃から振幅透過率26.5%、位相差170度へと大きく変動し、この結果焦点深度は0.8μmとマスク作成時の性能を大幅に劣化させていることが分かった。この結果、本実施例記載の製造装置並びに製造方法により作成されたハーフトーン型位相シフトマスクを用いることでデバイスへの適用範囲が大きく広がった。

【0053】なお、本実施例の短波長光照射の代わりに加熱処理を行ってもよい。また、短波長光照射と加熱処理を同時に行い反応をより促進させて行ってもよい。ま

た、照射光光源に低圧水銀ランプを用いているが、他の光源、例えば重水素ランプ、キセノンランプ、カットオフフィルタを併用して用いてもよい。また、ここでは位相シフト膜として $\text{SiNx}$ 膜を用いたが、 $\text{SiNx}$ 膜に限らず他の薄膜、例えば $\text{Si}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Hf}$ などの金属や $\text{AlSi}$ 、 $\text{MoSi}$ 、 $\text{WSi}$ 、 $\text{NiSi}$ 、 $\text{AlCuSi}$ などの金属シリサイド膜、カーボン、或いはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、水素化物、ハロゲン化物の単体又はこれらの混合物を用いても同様の効果が得られる。また他の露光光源、例えば水銀ランプの $g$ 、 $i$ 線や $\text{ArF}$ 、 $\text{KrF}$ レーザ光などを対象とした位相シフト膜に対し適用可能である。

【0054】また、本実施例では酸化処理として酸素とオゾンを用いたが、他にも酸化作用の強いもの、例えば発煙硝酸を用いてもよい。また、 $\text{CVD}$ 法、光励起 $\text{CVD}$ 法などによって酸化膜を形成してもよい。また、酸素濃度が膜内で勾配を持つように成膜条件、改質条件を調整してもよい。また、位相シフト膜の膜厚を本発明の趣旨を逸脱しない範囲において適当な厚さにしてもよい。また、導電性膜を位相シフト膜上に形成する代わりに基板に予め帯電防止の役割をする膜が形成されているものを用いてもよい。

（実施例5）図8は、本発明の第5の実施例に係わる露光用マスクの製造工程を示す断面図である。本実施例は、水銀ランプの $i$ 線露光に用いる $\text{SiNx}$ 位相シフト膜の製造方法に関する。製造装置としては、前記図1及び図2に示したものを用いた。

【0055】図9に本実施例における屈折率 $n$ 、消衰係数 $k$ の推移を示す。曲線Aは $\text{SiNx}$ をスパッタ法により成膜したときの組成比に対する $(n, k)$ 曲線、曲線BはP1点の $\text{SiNx}$ 組成を固定し光照射と酸化を同時に生じさせた時の酸素濃度増加とダングリングボント数を減少させて得られる $(n, k)$ 曲線である。

【0056】まず、図8(a)に示すように透明基板801をチャンバ内に導入し、透明基板801上にスパッタ法により膜厚が97nmの $\text{SiNx}$ 膜802（位相シフト膜）を形成する。このとき、位相シフト膜802の振幅透過率は20.0%であった（図9P1）。

【0057】次いで、チャンバ内に酸素を導入し $\text{SiNx}$ 膜802形成後に酸素を含む雰囲気チャンバ内に設置された低圧水銀ランプにより185nm並びに254nmに波長を持つ遠紫外線を透明基板801から位相シフト膜802方向及び、位相シフト膜802から透明基板801方向に均一に照射させる。この際、185nmの遠紫外線はチャンバ内の酸素に吸収されオゾンが発生する。このオゾンにより位相シフト膜802が酸化される。一方、オゾンが酸素に脱励起される際に300nm近傍の波長を有する光を発する。また、このオゾンに254nmの遠紫外線が吸収されると励起酸素原子が生成

され、これも位相シフト膜の酸化に寄与する。この処理により位相シフト膜802の振幅透過率は21.9%に変化した（図9P2）。

【0058】これらの処理後、基板をチャンバ外に取り出した。なお、成膜時の $\text{SiNx}$ 膜の屈折率、消衰係数、膜厚はオゾン並びに励起酸素原子による酸化反応及び紫外線照射後に透過率、位相差になるように、予めオゾン並びに励起酸素原子による酸化反応及び紫外線照射での屈折率、消衰係数、膜厚の変化量を見込んで設定した。

【0059】次いで、図8(b)に示すように、 $\text{SiNx}$ 膜上802にEBレジスト803を塗布し、さらにEB描画時に生じるチャージアップを防止するために導電性の膜804をEBレジスト803上に形成する。その後、図8(c)に示すように、EB描画により所望のレジストパターンを形成する。

【0060】次いで、図8(d)に示すように、レジストパターンをマスクとして $\text{SiNx}$ 膜802の選択エッチングすることにより、 $\text{SiNx}$ 膜802のパターニングを行う。エッチングには $\text{CDE}$ や、 $\text{RIE}$ 等を用いればよい。そして、このエッチングにより $\text{SiNx}$ 膜パターンを形成したのちレジストパターンを除去することによって、図8(e)に示すような露光用マスクが得られる。ここで、処理は光照射により行われているが、高温加熱処理を同時に行い反応をより促進させて行ってもよい。

【0061】このように本実施例方法によれば位相シフト膜の膜質が露光により変化することなく安定した性能を維持することができ、第4の実施例と同様の効果が得られる。また、本実施例においても、第4の実施例で説明したように各種の変化が可能である。

#### 【0062】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、大気に晒すことなく位相シフト膜の安定化処理を行い、露光光照射に対する位相シフト膜の不安定さを光エネルギー等を外部から与えることによって、透過率変動を防ぐと共にレジストとの密着性を向上させることが可能となった。これにより、マスク作成が容易になると共に、マスク特性変化を抑えることができた。従って、長期にわたって同一のマスクを安定に使用することが可能となった。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例に係わる露光用マスクの製造装置を示す基本構成図。

【図2】第1の実施例の製造装置の処理部の具体的構成を示す図。

【図3】第2の実施例の製造装置の処理部の具体的構成を示す図。

【図4】第3の実施例の製造装置の処理部の具体的構成を示す図。



【図5】第4の実施例に係わる露光用マスクの製造工程を示す断面図。

【図6】第4の実施例における安定化処理前後の複素屈折率変化を示す図。

【図7】第4の実施例における位相シフト膜の透過率変化を示す図。

【図8】第5の実施例に係わる露光用マスクの製造工程を示す断面図。

【図9】第5の実施例における安定化処理前後の複素屈折率変化を示す図。

【図10】SiNx膜中のアンモニア濃度の変化を示す図。

【図11】SiNx膜中の水分量の変化を示す図。

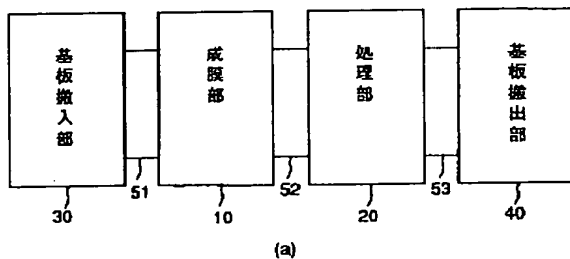
【図12】SiNx膜作成後の透過率変化を示す図。

【符号の説明】

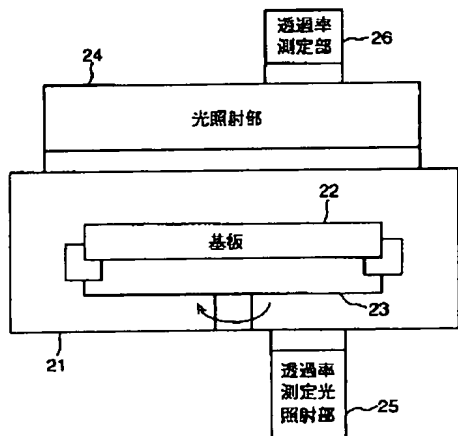
- 10…成膜部
- 20…処理部
- 30…基板搬入部
- 40…基板搬出部
- 21…チャンバ

- 22…基板
- 23…テーブル
- 24…光照射部
- 25…透過率測定光照射部
- 26…透過率測定部
- 200, 300, 400…露光用マスク
- 201, 301, 401…デバイスパターン
- 202, 302, 402…モニタエリア
- 211, 311, 411…光照射装置（第1の光源）
- 212, 215, 216, 312, 412, 415…直線偏光フィルタ
- 213, 313, 413…モータ
- 214, 314, 414…透過率モニタ用光源（第2の光源）
- 217, 317, 417…透過率受光部
- 218, 318, 418…照射制御部
- 501, 801…透明基板
- 502, 802…SiNx膜（位相シフト膜）
- 503, 803…EBレジスト
- 504, 804…導電膜

【図1】

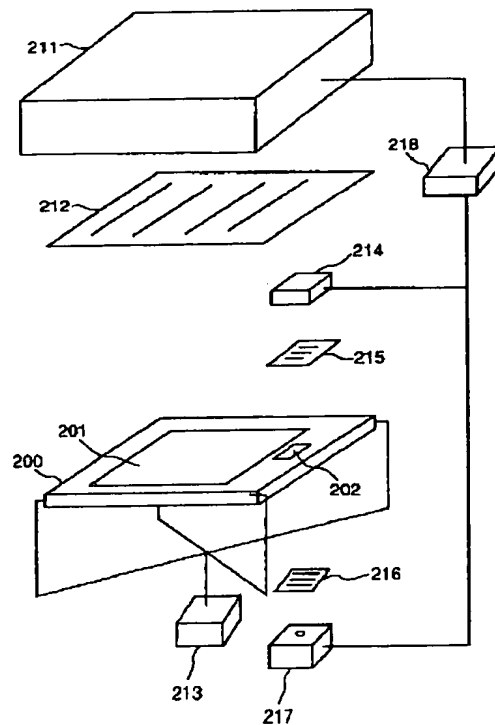


(a)

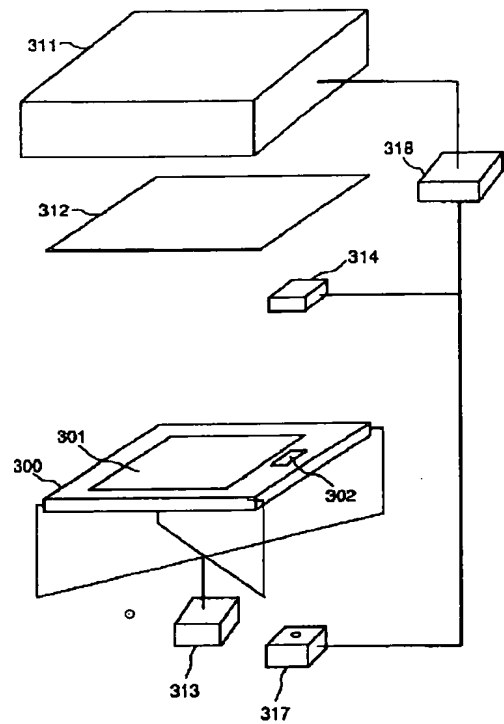


(b)

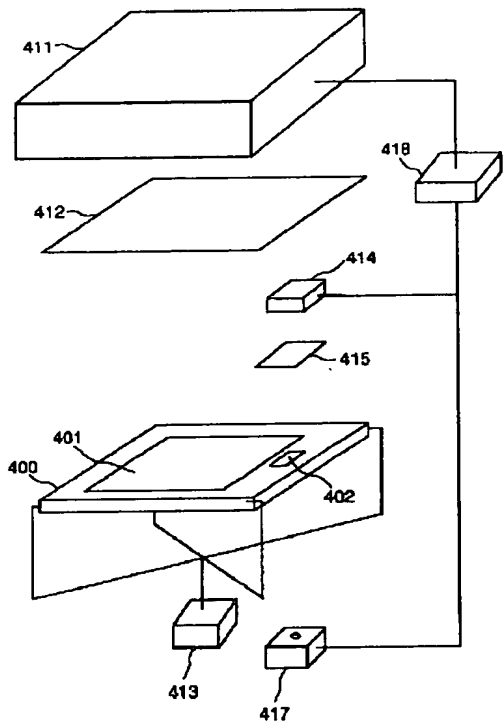
【図2】



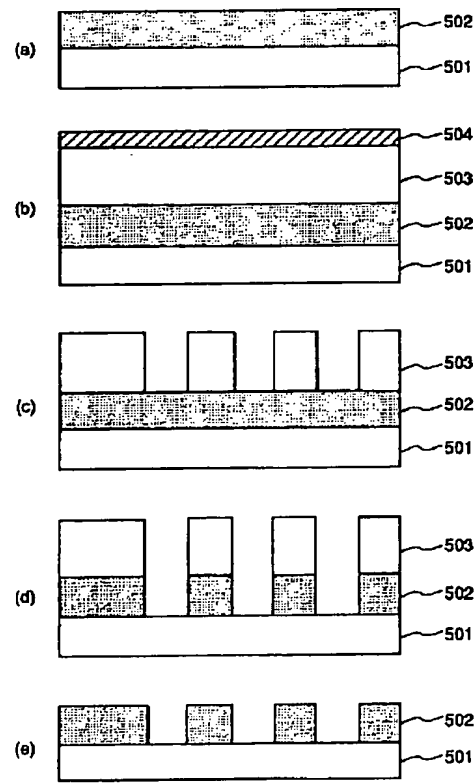
【図3】



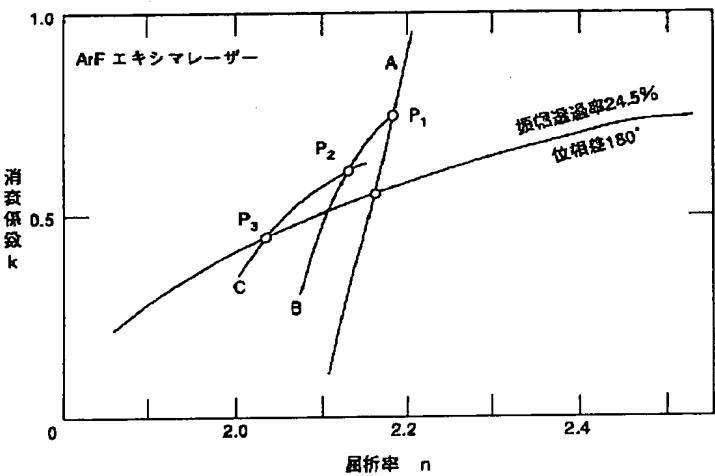
【図4】



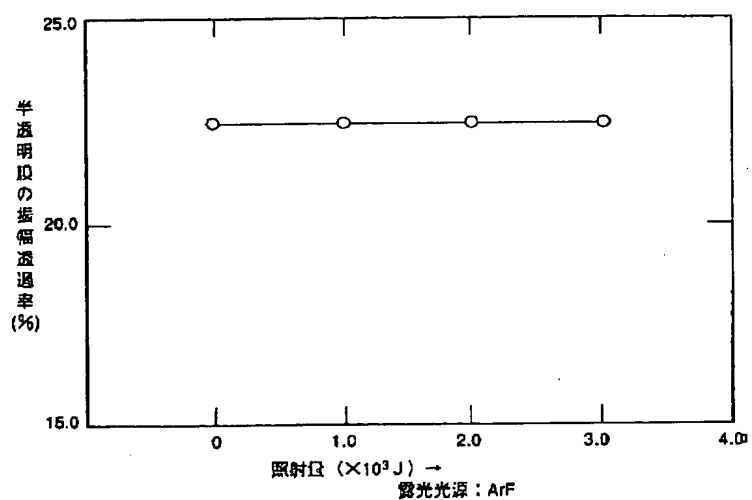
【図5】



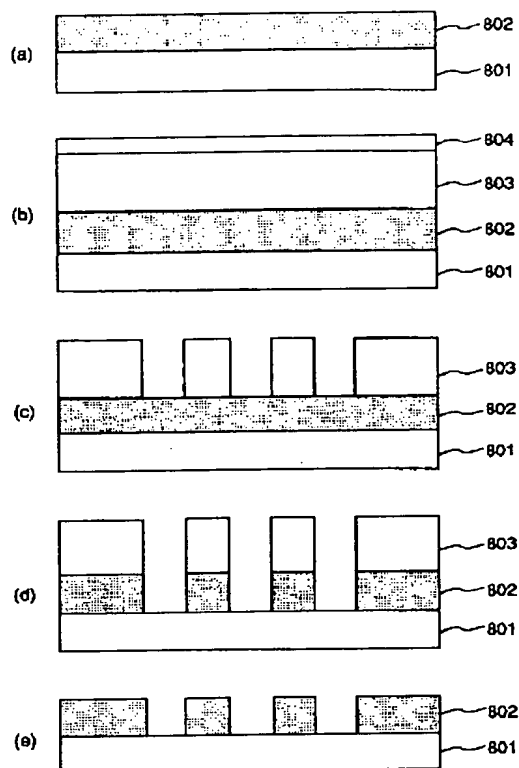
【図6】



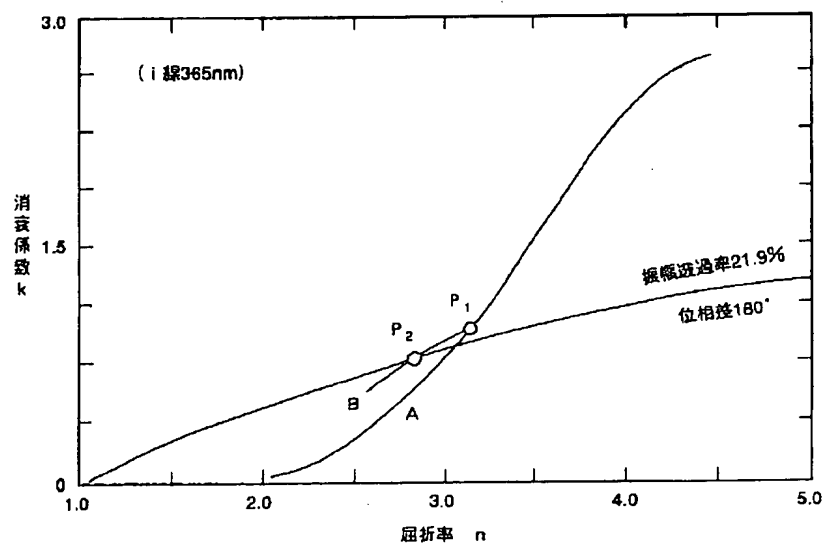
【図7】



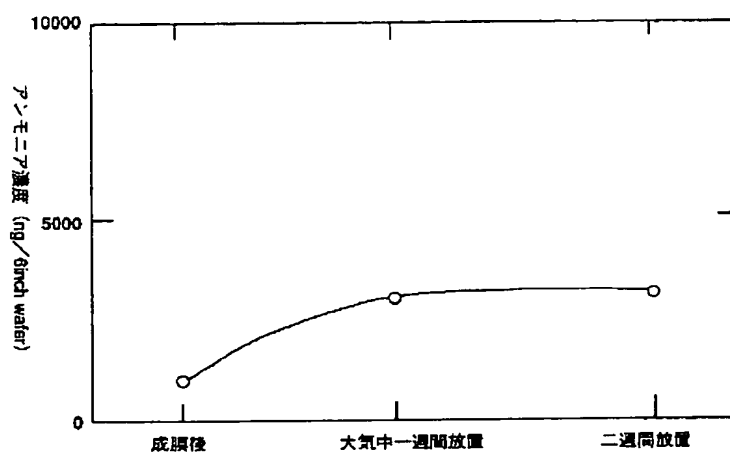
【図8】



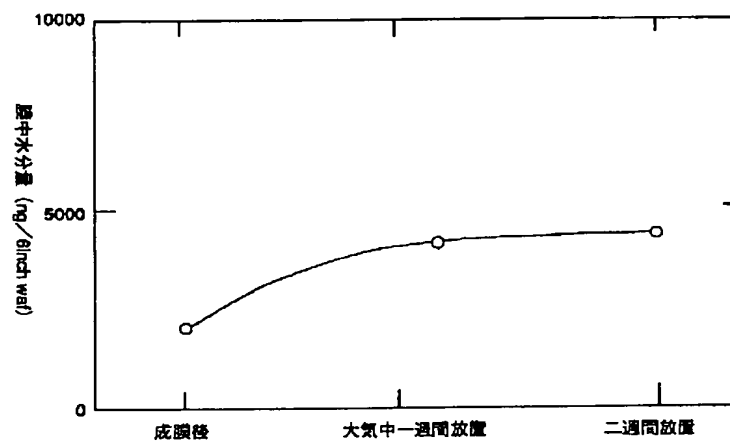
【図9】



【図10】



【図11】



【図12】

